UEBER
DIE EINWIRKUNG VON BROM AUF DIE
PSEUDOCUMOL(5)SULFONSÄURE
IN
VERDÜNNTER WÄSSRIGER LÖSUNG
UND
EINIGE DERIVATE DES PSEUDOCUMOLS.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE
VORGELEGT DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT
DER
UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU.
VON

KARL PATHE
AUS BARMEN.

FREIBURG i. B.
UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.
1886.

Seinem lieben Vater

Herm. Pathe

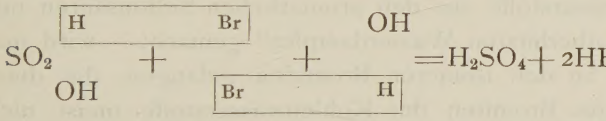
in Dankbarkeit

gewidmet.

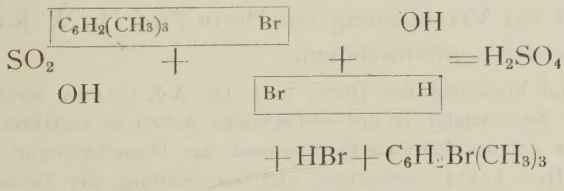
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0031

Bei seinen Untersuchungen über das Metaisocymol und zwar bei den Versuchen, gebromte Cymole darzustellen [1]), fand Kelbe, dass die aus der anorganischen Chemie bekannte Reaktion: die Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure durch Brom und Wasser, auch in der organischen Chemie denselben Verlauf hat:



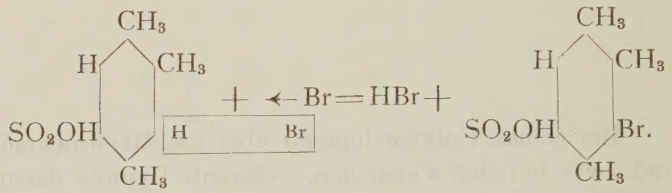
Genau so, wie sich hier die Affinität des Broms zum Wasserstoff äussert, geht auch die Reaktion vor sich, wenn an Stelle des Wasserstoffatoms der schwefligen Säure ein Kohlenwasserstoffrest steht und zwar geht, wie Kelbe auch gezeigt hat, diese Reaktion um so leichter von Statten, je leichter der betreffende Kohlenwasserstoff selbst Verbindungen mit Brom eingeht.



Neben dieser Reaktion geht aber auch noch die Umsetzung vor sich, dass Brom neben die Sulfongruppe

[1]) Ann. 210. p. 48.

in den Benzolkern für Wasserstoff eintritt und eine bromirte Sulfonsäure bildet, z. B.:



Durch Abspaltung der Sulfongruppe aus diesen bromirten Sulfonsäuren — Kelbe hat vor einiger Zeit [1]) eine Mittheilung über „die Abspaltung der Kohlenwasserstoffe aus den aromatischen Sulfonsäuren mittelst überhitzten Wasserdampfes" gemacht — wird man dann zu den isomeren Bromiden gelangen, die durch direktes Bromiren der Kohlenwasserstoffe meist nicht entstehen.

Der Vortheil der eben angeführten Reaktion liegt also klar auf der Hand: Man kann sie benutzen, um die Constitution von Sulfonsäuren nachzuweisen, ferner, um aus Sulfonsäuren von bekannter Constitution Bromide von derselben Constitution zu erhalten.

Um den Vortheil dieser Reaktion an dem Erfolge möglichst vieler Körper zu zeigen, wurde die vorliegende Arbeit auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. W. Kelbe in Karlsruhe unternommen.

Auf Vorschlag des Herrn Prof. Dr. Ad. Claus werde ich bei der Nomenclatur in der vorliegenden Arbeit so verfahren, dass ich, wie gebräuchlich, als Pseudocumol das Trimethylbenzol ($CH_3 : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 4$) bezeichne und die Stellung der Bromatome und Sulfongruppen im Benzolring durch davorgesetzte Zahlen ausdrücke.

---

[1]) Berl. Ber. 19. p. 92.

Die zu den Vorversuchen verbrauchte Pseudocumol-(5)sulfonsäure wurde, wie unten angegeben wird,[1]) selbst dargestellt. Die zu den eigentlichen Untersuchungen verwandten 3 Kgr. Pseudocumol(5)sulfonsäure wurden von Langfeld und Reuter in Bramow bei Rostock bezogen, nachdem sie mit der von mir dargestellten identificirt war.

---

[1]) Nach Jacobsen. (Ann. 184. p. 199).

Pseudocumol(5)sulfonsäure:

$$C_6H_2.\overset{(1\ 2\ 4)}{(CH_3)_3}.\overset{(5)}{SO_3H} + 2H_2O.$$ [1])

Pseudocumol, von Kahlbaum in Berlin als chemisch rein bezogen, wurde in dem gleichen Volumen konzentrirter Schwefelsäure bei 90° C. gelöst und die Lösung mit $^1/_4$ des Volumens Wasser versetzt. Nach dem Erkalten krystallisirte eine Pseudocumolsulfonsäure in Blättchen, die sich zu grossen Warzen vereinigten, aus. Die Sulfonsäure wurde von der sich unten absetzenden verdünnten Schwefelsäure getrennt, aus mässig konzentrirter Salzsäure ($2HCl : 1H_2O$) umkrystallisirt und im Aetzkaliexsiccator getrocknet und von der Salzsäure befreit. Sie zeigte jetzt den constanten Schmelzpunkt 111—112° C. (uncorr.).

Bei dieser durch das Umkrystallisiren aus Salzsäure von anhängender Schwefelsäure vollkommen befreiten Pseudocumolsulfonsäure war nach dem Schmelzen beim weiteren Erhitzen bis zu 8—10° C. über den Schmelzpunkt keine freie Schwefelsäure nachzuweisen. Es spricht dieses Verhalten gegen die Angabe Jacobsens [2]), dass „die Pseudocumolsulfonsäure erst bei der Temperatur schmilzt, bei der sie sich in Pseudocumol und Schwefelsäure zerlegt."

Zur weiteren Charakterisirung dieser Sulfonsäure mögen folgende Salze dienen:

Pseudocumol(5)sulfonsaures Barium:

$$[C_6H_2.\overset{(1\ 2\ 4)}{(CH_3)_3}.\overset{(5)}{SO_3}]_2Ba + H_2O,$$

wurde aus der Sulfonsäure durch Neutralisiren mit Bariumcarbonat dargestellt. Es stellt in Wasser schwer lösliche, glänzend weisse Blättchen dar.

---

[1]) Ann. 184. p. 199.

[2]) Ann. 146. p. 92.

0,8343 gr. der krystallisirten, nicht getrockneten Substanz lieferten nach dem Abglühen, mit konzentrirter Schwefelsäure: 0,3514 gr. $BaSO_4$.

0,909 gr. verloren bei 140—150° C.: 0,030 gr. H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
Ba = 24,773%	24,765%
H_2O = 3,255%	3,300%.

Pseudocumol(5)sulfonsaures Natrium.

Dieses Salz wurde aus dem Bariumsalz durch Umsetzung mit Natriumcarbonat erhalten. Aus verdünnterer Lösung krystallisiren farblose, durchsichtige Blättchen mit $5H_2O$, welche aber an der Luft sehr leicht verwittern und in das aus konzentrirterer Lösung krystallisirende und aus matt weissen Blättchen bestehende Salz mit $1H_2O$ übergehen.

$$C_6H_2.(^{(1\,2\,4)}CH_3)_3.^{(5)}SO_3Na + 5H_2O:$$

1,072 gr. Substanz lieferten beim Abglühen mit konzentrirter Schwefelsäure: 0,2375 gr. Na_2SO_4.

1,335 gr. verloren bei 130—140° C.: 0,388 gr. H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
Na = 7,371%	7,176%
H_2O = 28,846%	29,063%.

$$C_6H_2.(^{(1\,2\,4)}CH_3)_3.^{(5)}SO_3Na + H_2O:$$

0,9675 gr. Substanz lieferten beim Abglühen mit konzentrirter Schwefelsäure: 0,289 gr. Na_2SO_4.

1,1015 gr. verloren bei 130—140° C.: 0,084 gr. H_2O

Berechnet:	Gefunden:
Na = 9 583%	9,676%
H_2O = 7,500%	7,626%.

Pseudocumol(5)sulfonsaures Kalium:

$$C_6H_2.^{(1\,2\,4)}(CH_3)_3.^{(5)}SO_3K + H_2O.$$

Es wurde aus dem Bariumsalz durch Umsetzung mit Kaliumcarbonat dargestellt und bildet in Wasser ziemlich schwer lösliche Prismen.

0,9275 gr. Substanz ergaben nach dem Abglühen mit konzentrirter Schwefelsäure: 0,3105 gr. K_2SO_4.

1,3115 gr. verloren bei 130—140° C.: 0,0955 gr. H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
K = 15,235%	15,007%
H_2O = 7,031%	7,281%.

Pseudocumol(5)sulfonsaures Silber:

$$C_6H_2.^{(1\,2\,4)}(CH_3)_3.^{(5)}SO_3Ag + H_2O,$$

wurde aus dem Natriumsalz durch Umsetzung mit Silbernitrat erhalten. Es krystallisirt aus Wasser in ziemlich schwer löslichen, starken Nadeln.

I 0,654 gr. Substanz lieferten beim Ausfällen mit Salzsäure: 0,2855 gr. AgCl.

II 0,927 gr. lieferten ebenso: 0,404 gr. AgCl.

1,5385 gr. verloren bei 130—140° C.: 0,088 gr. H_2O.

Berechnet:	Gefunden:	
	I	II
Ag = 33,231%	32,856%	32,800%
H_2O = 5,538%	5,719%.	

Pseudocumol(5)sulfamid:

$$C_6H_2.^{(1\,2\,4)}(CH_3)_3.^{(5)}SO_2NH_2.$$

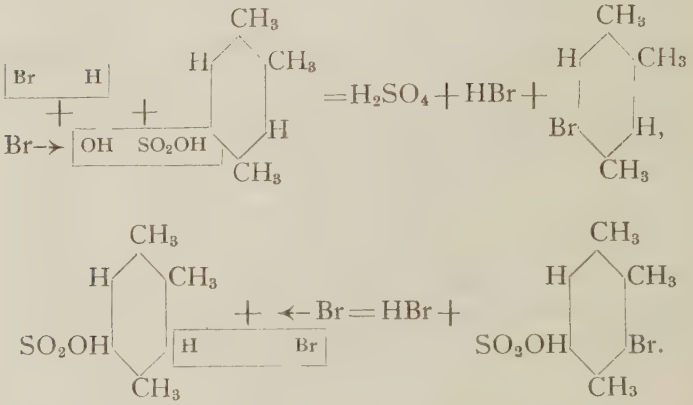
Dasselbe ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol sehr leicht löslich. Aus ersterem Lösungsmittel krystallisirt es in starken Nadeln, aus letzterem in harten, durchsichtigen, dicken Prismen. Jacobsen giebt an [1]), er

[1]) Ann. 184. p. 185.

habe es aus Wasser in »schuppenförmigen Krystallblättchen« erhalten; ich habe es nie in dieser Krystallform erhalten können. Schmelzpunkt: 175 -176° C.(uncrr.).

Dieses, wie alle bei vorliegender Arbeit beschriebenen Sulfamide, wurde nach folgender Methode dargestellt: Das vollständig trockne und fein verriebene Natrium- oder Kaliumsalz wird mit der doppelten berechneten Menge Phosphorpentachlorid in einer Porzellanschale bei gewöhnlicher Temperatur zusammengerieben. Bei dieser Behandlung erwärmt sich das Gemisch, und wird schmierig, während viel Salzsäure entweicht. Die fein verriebene, schmierige Masse wird alsdann mit konzentrirtem Ammoniak versetzt, wodurch das gebildete Sulfonchlorid in das Sulfamid übergeführt wird. Um letzteres zu isoliren, wird das Reaktionsprodukt mit Salzsäure neutralisirt, weil die meisten Sulfamide in Alkalien sehr leicht löslich sind, und dann wird mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Aethers werden alsdann Lösungsversuche mit Wasser, Alkohol, Benzol etc. vorgenommen.

Einwirkung von Brom auf die Pseudocumol(5)sulfonsäure in wässriger Lösung.



Es wurden zuerst folgende Versuche ausgeführt:

I. 50 gr. Pseudocumol(5)sulfonsäure, in 1 1/2 Ltr. Wasser gelöst, wurden mit der berechneten Menge Brom (1 Mol.—34 gr.), in Salzsäure gelöst, versetzt, und in der Kälte bei 0—8° C. stehen gelassen. Es entstand zuerst eine milchige Trübung, später ein dicker Niederschlag. Das Brom war nach ca. 8 Tagen verschwunden.

II. 50 gr. Sulfonsäure wurden in 500 ccm. Wasser gelöst: Die berechnete Menge Brom, in Salzsäure gelöst, wurde tropfenweise unter kräftigem Umschütteln zugegeben. Das Brom war nach 12 Stunden absorbirt.

III. 50 gr. Sulfonsäure wurden in 500 ccm. Wasser gelöst und auf dem Dampfbade erwärmt: Das Brom

wurde wie bei vorigem Versuche zugegeben und wurde sofort ganz absorbirt.

Nach Beendigung der Reaktion wurde bei allen 3 Versuchen das entstandene (5) Brompseudocumol mit Aether ausgeschüttelt. Auf diese Weise erhiel ich in jedem Falle 32 gr. (5) Brompseudocumol. Es entspricht dieses 76% der angewandten Pseudocumol-(5)sulfonsäure, die in (5)Brompseudocumol umgewandelt sind.

Da alle 3 Versuche gleiche Resultate ergaben, acceptirte ich die unter III angegebene Methode als die praktischste zur weiteren Verarbeitung meines Rohmaterials.

(5)Brompseudocumol

stellt in heissem Alkohol sehr leicht, in kaltem schwer lösliche, glänzend weisse Blättchen dar. Schmelzpunkt 73° C. (uncorr.). Siedepunkt: 226—228° C. (uncorr.).

Beim Umkrystallisiren des Brompseudocumols blieben in den letzten Mutterlaugen geringe Mengen eines Oeles, welches ich nie vollkommen, weder durch Umkrystallisiren aus Alkohol, noch aus Aether oder Petroläther, vollständig vom Brompseudocumol zu trennen vermochte. Um die Natur dieses Oeles kennen zu lernen, wurde eine Probe der letzten Mutterlaugen mit einer alkoholischen Lösung von geschmolzenem essigsauren Kali im zugeschmolzenen Rohre 6 Stunden lang auf 150—180° C. erwärmt. Es schieden sich hierbei in der alkoholischen Lösung Krystalle aus, welche sich bei der Untersuchung als Bromkalium erwiesen. Hiermit ist also bewiesen, dass das Oel aus in den Seiteketten bromirten Derivaten des Pseudocumols besteht.

Dieses Oel besitzt einen stechenden Geruch und seine Dämpfe greifen die Augen sehr an.

Eine weitere Probe wurde mit Wasser und etwas Kalkmilch im zugeschmolzenen Rohre 3 Stunden lang auf 250° C. erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdämpfen destillirt und lieferte neben festem (5) Brompseudocumol Oele von angenehm aromatischem Geruche. Die durch diese Behandlung eingetretene Veränderung der Oele deutet an, dass das Brom der in den Seitenketten bromirten Derivate des Pseudocumols leicht entfernt wird.

Diese Oele entstehen aber in zu geringer Menge, um weitere Untersuchungen damit auszuführen.

Die Entstehung des festen, bei 73° C. schmelzenden Brompseudocumols liefert den Beweis dafür, dass das Brom, indem es die Sulfongruppe verdrängte, an die Stelle derselben getreten ist.

(3 6)Dinitro(5)brompseudocumol:

$$C_6\overset{(1\,2\,4)}{(CH_3)_3}.\overset{(5)}{Br}.\overset{(3\,6)}{(NO_2)_2}.$$

(5) Brompseudocumol wurde unter starker Abkühlung in einem Gemische von gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure gelöst. Beim Erkalten schon krystallisirte ein Theil der Nitroverbindung aus der Säure aus. Die Lösung wurde darauf in Wasser gegossen, der entstandene Niederschlag abfiltrirt, mit Natriumcarbonatlösung gewaschen, getrocknet und umkrystallisirt. Er besteht aus in Benzol sehr leicht, in kaltem Alkohol beinah unlöslichen, in heissem Alkohol sehr schwer löslichen, schwach gelben, mikroskopischen Täfelchen. Schmelzpunkt 213—214° C. (uncorr.).

0,4915 gr. Substanz ergaben mit Bleichromat und vorgelegter Kupferspirale im Kohlensäurestrome ver-

brannt: 42 ccm. Stickstoff bei 5° C. und 736,2 mm Barometerdruck = 0,049745 gr. N.

0,5775 gr. lieferten nach Carius: 0,3805 gr. AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,688%	10,121%
Br = 27,682%	28,037%.

(3)Mononitro(5)brompseudocumol:

$C_6H.(\overset{(1\,2\,4)}{CH_3})_3.\overset{(5)}{Br}.(\overset{(3)}{NO_2})$.

(5)Brompseudocumol wurde bei geringer Kühlung in rauchender Salpetersäure gelöst. Die entstandenen Nitroverbindungen wurden nach derselben Methode isolirt, wie bei der Dinitroverbindung (pag. 14) angegeben wurde. Neben wenig (3 6)Dinitro(5)brompseudocumol entsteht in grösster Menge ein Mononitro(5)brompseudocumol vom Schmelzpunkte 191 -192° C. Es stellt in Benzol sehr leicht lösliche, in Alkohol sehr schwer lösliche Nadeln dar.

0,670 gr. Substanz lieferten mit Bleichromat und vorgelegter Kupferspirale im Kohlensäurestrome verbrannt: 36,1 ccm. Stickstoff bei 11° C. und 737 mm Barometerdruck = 0,0417 gr. N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 5,737%	6,223%.

Es wurden keine weiteren Untersuchungen vorgenommen, die Stellung der Nitrogruppe zu ergründen. Aus Analogieen kann jedoch geschlossen werden, dass dieselbe die Stellung 3 einnehmen wird.

(3)Brompseudocumol(5)sulfonsäure.

Bei der Einwirkung von Brom auf die Pseudocumol(5)sulfonsäure in wässriger Lösung (pag. 12) resultirte ein fester Körper, (5)Brompseudocumol und

eine wässrige Lösung, welche die gebildete Brompseudocumolsulfonsäure enthielt.

Um letztere zu isoliren, wurde die wässrige Lösung abfiltrirt und eingedampft, worauf beim Erkalten aus dem jetzt konzentrirten Säuregemisch (Schwefelsäure Salzsäure, Bromwasserstoffsäure) eine Brompseudocumolsulfonsäure in langen, breiten Nadeln auskrystallisirte. Dieselbe wurde abfiltrirt, aus mässig konzentrirter Salzsäure ($2\,HCl : 1\,H_2O$) umkrystallisirt und im Aetzkaliexsiccator von der anhängenden Salzsäure befreit und getrocknet.

Trotzdem, wie pag. 13 gezeigt wurde, auch in den Seitenketten bromirte Derivate des Pseudocumols entstanden sind, welche ja zu ihrer Bildung mehr als die angewandte Menge Brom (1 Mol. Sulfonsäure: 1 Mol. Brom) verbrauchen, konnte doch keine unveränderte Pseudocumol(5)sulfonsäure nachgewiesen werden. Es scheint diese Bildung der in den Seitenketten bromirten Derivate des Pseudocumols also auf der nicht zu vermeidenden Ungenauigkeit der Wägungen der Rohmaterialien zu beruhen.

Die Erfahrung hat gezeigt, dass bei der Einwirkung von Brom auf Sulfonsäuren in wässriger Lösung die Sulfongruppe das Bromatom immer in die Metastellung orientirt. Es liess sich also von vorneherein schon erwarten, dass ich aus der Pseudocumol(5)sulfonsäure die (3)Brompseudocumol(5)sulfonsäure erhalten würde, und dieses haben meine weiteren Untersuchungen bestätigt, wie aus folgendem ersichtlich ist.

Ferner liess sich nach den bisherigen Erfahrungen erwarten, dass nur **eine** bromirte Sulfonsäure entstehen würde, und um dieses zu bestätigen, wurden folgende Salze untersucht:

(3)Brompseudocumol(5)sulfonsäure:

$$C_6H.\overset{(1\,2\,4)}{(CH_3)_3}.\overset{(3)}{Br}.\overset{(5)}{SO_3H} + 1\tfrac{1}{2}\,H_2O.$$

Sie bildet weisse, breite Nadeln, welche beim Zerdrücken als Blättchen erscheinen. Schmelzpunkt 116°.(uncorr.)

I. 0,6615 gr. Substanz lieferten nach der Zersetzung mit Natriumamalgam in wässriger Lösung und nachherigem Fällen mit Silbernitrat: 0,406 gr. AgBr.

II. 0,9665 gr. lieferten ebenso 0,589 gr. AgBr.

I. 3,3015 gr. verloren durch Trocknen bei Dampfbadtemparatur 0,2755 gr. H_2O und II. durch Trocknen bei 110—115° C., wobei jedoch schon eine geringe Zersetzung stattfand, dagegen: 0,3125 gr. H_2O.

Berechnet:	Gefunden:	
	I	II
Br = 26,143 %	26,117 %	25,932 %
H_2O = 8,823 %	8,345 %	9,465 %.

(3)Brompseudocumol(5)sulfonsaures Natrium:

$$C_6H.\overset{(1\,2\,4)}{(CH_3)_3}.\overset{(3)}{Br}.\overset{(5)}{SO_3Na} + H_2O.$$

Es wurde erhalten durch Neutralisiren einer konzentrirten Lösung der Sulfonsäure in 50 %igem Alkohol mit Natronlauge, und bildet weisse, glänzende Nadeln, die in Wasser schwer, in verdünntem Alkohol leichter löslich sind.

I. 1,7445 gr. lieferten beim Abglühen mit konzentrirter Schwefelsäure 0,385 gr. Na_2SO_4.

II. 0,780 gr. lieferten ebenso 0,172 gr. Na_2SO_4.

III. 1,3045 gr. verloren bei 120—135° C.: 0,077 gr. H_2O.

Berechnet:	Gefunden:	
	I	II
Na = 7,210 %	7,149 %	7,141 %
H_2O = 5,642 %	5,902 %.	

(3)Brompseudocumol(5)sulfonsaures Kalium:

$$C_6H.\overset{(1\,2\,4)}{(CH_3)_3}.\overset{(3)}{Br}.\overset{(5)}{SO_3}K + H_2O.$$

Es wurde wie das Natriumsalz dargestellt und krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder Wasser in verdünnterer Lösung in feinen, langen Nadeln, ähnlich dem Natriumsalz. Aus konzentrirter wässriger Lösung scheidet es sich jedoch je nach der Temperatur in Blättchen oder breiten Nadeln aus.

1,522 gr. Substanz ergaben beim Abglühen mit konzentrirter Schwefelsäure: 0,3965 gr. K_2SO_4.

1,4835 gr. verloren bei 120—130° C.: 0,084 gr. H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
K = 11,642 %	11,677 %
H_2O = 5,373 %	5,662 %.

(3)Brompseudocumol(5)sulfonsaures Barium:

$$[C_6H.\overset{(1\,2\,4)}{(CH_3)_3}.\overset{(3)}{Br}.\overset{(5)}{SO_3}]_2Ba + H_2O.$$

Dieses Salz wird am besten aus dem Natriumsalz durch Ausfällen mit Chlorbarium erhalten und bildet ein weisses Pulver, welches sich unter dem Mikroskop als aus kleinen Täfelchen bestehend erweist. In kaltem Wasser ist es unlöslich, in heissem Wasser und verdünntem Alkohol sehr schwer löslich.

I. 0,7475 gr. lieferten beim Abrauchen mit konzentrirter Schwefelsäure: 0,245 gr. $BaSO_4$.

II. 0,8145 gr. lieferten ebenso 0,267 gr. $BaSO_4$.

1,2325 gr. verloren bei 200—210° C., ohne dass das Salz sich bräunte, 0,034 gr. H_2O.

Berechnet:	Gefunden:	
	I	II
Ba = 19,268 %	19,271 %	19,274 %
H_2O = 2,531 %	2,758 %.	

(3)Brompseudocumol(5)sulfonsaures Blei:

$$[C_6H.\overset{(1\,2\,4)}{(CH_3)_3}.\overset{(3)}{Br}.\overset{(5)}{SO_3}]_2Pb + 3H_2O.$$

Es wurde aus der freien Sulfonsäure durch Ausfällen mit essigsaurem Blei erhalten und stellt ein weisses Pulver dar, welches sich unter dem Mikroskop als aus kleinen Nadeln bestehend zeigt. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie die des Bariumsalzes.

I. 0,703 gr. Substanz lieferten beim Abrauchen mit konzentrirter Schwefelsäure 0,2625 gr. $PbSO_4$.

II. 0,9805 gr. lieferten ebenso 0,367 gr. $PbSO_4$.

I. 0,9805 gr. verloren bei 130—140°C.: 0.059 gr. H_2O.

II. 1,028 gr. verloren ebenso 0,062 gr. H_2O.

Berechnet:	Gefunden:	
	I	II
Pb = 25,336%	25,509%	25,571%
H_2O=6,609%	6,017%	6,031%.

(3)Brompseudocumol(5)sulfonsaures Silber:

$$C_6H.\overset{(1\,2\,4)}{(CH_3)_3}.\overset{(3)}{Br}.\overset{(5)}{SO_3}Ag + H_2O.$$

Dieses Salz wurde aus der Sulfonsäure durch Neutralisiren mit Silberoxyd erhalten. Es besteht aus grossen, weissen, perlmutterglänzenden Blättchen, die sich am Lichte schnell röthlich färben. Sie sind in Wasser und und verdünntem Alkohol gleich schwer löslich.

I. 0,7675 gr. Substanz ergaben beim Fällen mit Salzsäure: 0,270 gr. AgCl.

II. 0,807 gr. ergaben ebenso 0,2835 gr. AgCl.

1,185 gr. verloren bei 120—130°C.: 0,0585 gr. H_2O.

Berechnet:	Gefunden:	
	I	II
Ag = 26,732%	26,476%	26,439%
H_2O=4,455%	4,937%.	

(3)Brompseudocumol(5)sulfamid:

$$C_6H\overset{(1\,2\,4)}{.}(CH_3)_3\overset{(3)}{.}Br\overset{(5)}{.}SO_2NH_2.$$

Es wurde nach der auf pag. 11 angegebenen Methode dargestellt und krystallisirt aus starkem Alkohol in langen, feinen Nadeln, die sich zu grossen Warzen vereinigen, aus verdünntem Alkohol in kleinen Wärzchen.

Schmelzpunkt 187—188°C., (uncorr.)

0.432 gr. Substanz lieferten mit Natronkalk geglüht so viel Ammoniak, dass davon 1,62 ccm Normalschwefelsäure neutralisirt wurden.

Berechnet:	Gefunden:
N=5,036%	5,250%.

Darstellung des (3)Brompseudocumols.

Das (3)Brompseudocumol wurde aus der (3)Brompseudocumol(5)sulfonsäure nach der von Kelbe[1]) angegebenen Methode: „Die Abspaltung der Kohlenwasserstoffe aus den aromatischen Sulfonsäuren mittelst überhitzten Wasserdampfes“ erhalten.

Ich wandte die freie Sulfonsäure oder deren Kaliumsalz an und gab so viel Schwefelsäure ($3H_2SO_4$ $1H_2O$) zu, dass ich einen dicken Brei erhielt. Die Anordnung des ganzen Apparates ist wie folgt:

Die mit Schwefelsäure vermischte Sulfonsäure befindet sich in einer ziemlich grossen Retorte, deren Hals nach aufwärts gerichtet ist. Das Ende des Halses ist ausgezogen, nach abwärts gekrümmt und steckt in einem Kühler. Die Retorte befindet sich in einem Oelbade, welches auf 200—215°C. erwärmt wird, wodurch die Sulfonsäure flüssig wird. Durch die flüssige Masse

[1]) Berl. Ber. 19. p. 92.

wird der Wasserdampf geleitet, der durch Passiren einer hellroth glühenden Kupferröhre, die in einem Verbrennungsofen liegt, überhitzt ist. Die Kupferröhre, welche die Dimensionen der Verbrennungsröhren besitzt, ist an beiden Enden ausgezogen und mit engeren Kupferröhren, die in den mit einem Korke verschlossenen Retortentubus passen, mit Hartloth verlöthet.

Das Destillat, ein schweres Oel und Wasser, wurde mit Natronlauge geschüttelt, um die schweflige Säure zu entfernen. Das Oel wurde darauf von dem Wasser getrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und filtrirt.

So erhielt ich aus 150 gr. trockener (3)Brompseudocumol(5)sulfonsäure, 86 gr. (3)Brompseudocumol, also 88 % der berechneten Menge.

Ebenso erhielt ich bei einer zweiten Darstellung aus 163 gr. (3)Brompseudocumol(5)sulfonsaures Kalium: 90 gr. (3)Brompseudocumol = 93 % der berechneten Menge.

Das (3)Brompseudocumol ist ein farbloses, beinah geruchloses Oel, welches zwischen 226—229° C. übergeht.

I. 0,7355 gr. Substanz lieferten nach Carius: 0,6915 gr AgBr.

II. 0,4065 gr. lieferten ebenso 0,3825 gr. AgBr.

Berechnet:	Gefunden:	
	I	II
Br = 40,201 %	40,008 %	40,048 %.

(5 6)Dinitro(3)brompseudocumol:

$$C_6(\overset{(1\,2\,4)}{CH_3})_3 . \overset{(3)}{Br} . (\overset{(5\,6)}{NO_2})_2.$$

I. (3)Brompseudocumol wurde unter Abkühlen in einem Gemische von gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure gelöst. Die Lösung wurde zuerst braunschwarz und erwärmte sich, worauf sich beim Erkalten ein gelber Krystallbrei aus-

schied. Derselbe wurde abfiltrirt, mit Natriumcarbonatlösung und darauf mit Wasser gewaschen, getrocknet und umkrystallisirt.

II. (3)Brompseudocumol wurde tropfenweise unter Abkühlung in rauchender Salpetersäure gelöst. Die weitere Behandlung geschah, wie beim vorigen Versuche. Es entstand dieselbe, nur viel unreinere Verbindung.

Das (5,6)Dinitro(3)brompseudocumol besteht aus langen, schwach gelb gefärbten, feinen Nadeln, die in heissem Alkohol sich nur sehr schwer lösen, in kaltem Alkohol beinah unlöslich sind. Schmelzpunkt 180- -181° C. (uncorr.).

0,4425 gr. Substanz ergaben mit Bleichromat und vorgelegter Kupferspirale im Kohlensäurestrome verbrannt: 36,75 ccm Stickstoff bei 16,4°C. und 752,5 mm Barometerdruck = 0,042339 gr. N.

0,6815 gr. lieferten nach Carius: 0,4515 gr. AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,688%	9,568%
Br = 27,682%	28,191%.

Sulfonirung des (3)Brompseudocumols.

(3)Brompseudocumol wurde bei 90°C. in dem doppelten Volumen eines Gemisches von 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 1 Theil rauchender Schwefelsäure gelöst, und mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt, worauf beim Erkalten eine Sulfonsäure auskrystallisirte. Die Krystallmasse wurde in Wasser gelöst, mit Kaliumcarbonat neutralisirt, zur Trockne eingedampft und mit absolutem Alkohol extrahirt. Das so erhaltene sulfonsaure Kaliumsalz wurde umkrystallisirt und bildete dem (3)Brompseudocumol(5)sulfonsauren Kalium ähnliche Nadeln. Aus demselben wurde das Sulfamid nach Angabe auf pag. 11 dargestellt, welches die für das (3)Brompseudocumol(5)sulfamid charakteris-

tische Krystallform und den Schmelzpunkt 187—188°C. zeigte.

Es geht hieraus hervor, dass beim Sulfoniren des (3)Brompseudocumols die (3)Brompseudocumol(5)sulfonsäure zurückgebildet wird, aus der das (3)Brompseudocumal durch Abspaltung der Sulfongruppe gebildet wurde.

Ob nicht auch die nach unseren Erfahrungen ebenfalls zu erwartende (3)Brompseudocumol(6)sulfonsäure wenigstens in geringer Menge entstanden war, konnte bei der mir leider nur zur Verfügung stehenden geringen Menge Substanz nicht nachgewiesen werden.

Darstellung des benachbarten Durols.

Tetramethylbenzol:

$$v\text{-}C_6H_{\overset{(1\,2\,3\,4)}{2}}.(CH_3)_4.$$

I. 25 gr. (3)Brompseudocumol und 30 gr. Jodmethyl, wurden mit 12 gr. Natrium bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Das Natrium zeigte nach 8 Tagen noch keine Veränderung.

II. Dieselben Substanzen wurden mit 125 gr. Aether versetzt und 4 Tage am Rückflusskühler gekocht. Das Natrium wurde oberflächlich nur in sehr geringem Maasse angegriffen.

III. Dieselben Substanzen wurden 8 Tage lang mit 125 gr. Benzol am Rückflusskühler gekocht. Die Oberfläche des Natriums wurde ganz schwarz und es zeigte sich bei weiterer Untersuchung, dass meist Nebenprodukte gebildet waren, deren weitere Verarbeitung ich nicht vornahm.

IV. 100 gr. (3)Brompseudocumol, 120 gr. Jodmethyl, 500 gr. Benzol und 50 gr. Natrium wurden endlich 12 Stunden lang im Autoklaven auf 150°C. erhitzt. Der Druck nahm ganz allmählich zu und stieg zuletzt auf 8—9 Atmosphären. Das Natrium wurde hierbei nicht schwarz, wie beim Versuch III, sondern es bildeten sich weisse Salze, während sich ja sonst bei der Fittig'schen Reaktion blaue Salze (namentlich Natriumbromür) bilden. Das Erhitzen darf nicht zu lange geschehen, da sonst das Natrium schwarz und sehr viel Substanz verkohlt wird.

Die in Benzol gelösten Kohlenwasserstoffe wurden von den Salzen abfiltrirt, welche noch mit Benzol gewaschen wurden. Aus dem Filtrat wurde das Benzol auf dem Dampfbade abdestillirt. Der Rückstand wurde der fraktionirten Destillation unterworfen. Das Destillat wurde bis 90°C. als Benzol aufgefangen und mit frischem Benzol zur weiteren Verarbeitung des (3)Brompseudocumols verwandt. Von 90—120°C. stieg das Thermometer noch langsam, von 120—170°C. sehr schnell, ein Zeichen, dass alles Benzol fort war und von 170—210°C. sehr langsam. Den Rückstand bildete eine braune, theerige Masse. Die Fraktionen von 90—210°C. wurden alsdann nocheinmal fraktionirt.

Auf diese Weise wurden im Ganzen 300 gr. (3)Brompseudocumol verarbeitet und zwar erhielt ich hieraus ca. 30 gr. von der das Durol enthaltenden Fraktion von 170—210°C.

Da bei der fraktionirten Destillation ein Kohlenwasserstoff nur mit vielen Verlusten ganz rein zu erhalten ist, führte ich die das Durol enthaltende Fraktion von 170—210° in die Sulfonsäuren und deren Salze über, um so durch fraktionirte Krystallisation deren Reindarstellung zu bewirken.

Zu diesem Zwecke wurde diese Fraktion in dem

doppelten Volumen concentrirter Schwefelsäure auf dem Dampfbade unter kräftigem Umschütteln gelöst und mit dem $^1/_3$ Volumen Wasser versetzt. Beim Erkalten krystallisirte eine Sulfonsäure aus. Dieselbe wurde in viel Wasser gelöst, mit Bariumcarbonat neutralisirt und filtrirt. Da das so dargestellte durolsulfonsaure Barium aber sehr schwer löslich, wurde das Filtrat zur Trockne verdampft und durch Kochen mit der berechneten Menge Natriumcarbonat in des leichter lösliche Natriumsalz verwandelt. Nachdem vom entstandenen Bariumcarbonat abfiltrirt war, wurde das Filtrat eingeengt und zur Krystallisation gebracht.

v-Durolsulfonsaures Natrium:

$$C_6H.\overset{(1\,2\,3\,4)}{(CH_3)_4}.\overset{(5)}{SO_3Na} + H_2O.$$

Es stellt in Wasser leicht lösliche, haarfeine Nadeln dar, die sich zu grossen Warzen vereinigen.

I. 1,290 gr. Substanz lieferten beim Abrauchen mit concentrirter Schwefelsäure: 0,372 gr. Na_2SO_4.

II. 1,0015 gr. lieferten ebenso 0,2825 gr. Na_2SO_4.

1,8145 gr. verloren bei 140—150°C.: 0,1345 gr. H_2O.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Na =9,055%	9,333%	9,137%
H_2O=7,087%	7,412%.	

v-Durolsulfamid:

$$C_6H.\overset{(1\,2\,3\,4)}{(CH_3)_4}.\overset{(5)}{SO_2NH_2}.$$

Es wurde nach der Vorschrift auf pag. 11 dargestellt und bildet dicke, harte Prismen, die zu Warzen zusammentreten. Es ist in kaltem Wasser beinah unlöslich, in heissem Wasser sehr schwer, in Alkohol leicht und in Benzol sehr leicht löslich. Besonders schön

krystallisirt es aus einem Gemische von Alkohol und Benzol. Schmelzpunkt 177—178°C. (uncorr.).

1,0635 gr. Substanz lieferten mit Bleichromat und vorgelegter Kupferspirale im Kohlensäurestrome verbrannt: 66 ccm. Stickstoff bei 14,5°C. und 738,2 mm. Barometerdruck =0,075121 gr. N.

Berechnet:	Gefunden:
N=6,573%	7,063%.

v-Durol:

$C_6H_2.{}^{(1\,2\,3\,4)}(CH_3)_4$.

Dasselbe wurde aus dem 2mal umkrystallisirten durolsulfonsauren Natron mittelst überhitzten Wasserdampfes, wie pag. 20 angegeben wurde, abgespalten. 62 gr. Durolsulfonsaures Natron ergaben 30 gr. Durol. also 91% der berechneten Menge. Das v-Durol ist eine wasserklare, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, welche zwischen 170—190°C. überdestillirt.

0,2405 gr. Substanz lieferten mit Kupferoxyd verbrannt: 0,7875 gr. CO_2 und 0,2255 gr. H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C=89,552%	89,303%
H=10,448%	10,418%.

Versuche zur Darstellung des v-Bibromdurols.

5 gr. Durol, in 20 gr. Chloroform gelöst, wurden tropfenweise mit 15 gr. Brom unter kräftigem Umschütteln versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde ca. 3 Stunden stehen gelassen, worauf die Bromwasserstoffentwickelung beinah aufhörte. Die Reaktion verlief sehr ruhig. Darauf wurde das Chloroform verdampft und der Rückstand zur Entfernung der in den Seitenketten bromirten Kohlenwasserstoffe 6 Stunden lang mit starker alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurden die

Kalisalze durch Waschen mit heissem Wasser entfernt, der Rückstand getrocknet und umkrystallisirt. Das Bromprodukt ist in kaltem Alkohol beinah unlöslich, in heissem sehr schwer und in Benzol sehr leicht löslich. Besonders schön krystallisirt es aus einem Gemisch von $^1/_3$ Benzol und $^2/_3$ Alkohol und zwar in haarfeinen, langen Nadeln.

Nach einmaligem Umkrystallisiren fing es schon bei 190° C. an zu schmelzen. Analysen:

I. 0,4125 gr. ergaben nach Carius: 0,5485 gr. AgBr.
II. 0,239 gr. ergaben ebenso 0,3165 gr. AgBr.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Br. = 54,795%	56,582%	56,351%.

Nach 6—7 maligem Umkrystallisiren zeigte der Körper den Schmelzpunkt 213—215°C. und es ergaben 2 Analysen folgende Resultate:

I. 0,2685 gr. lieferten nach Carius 0,3775 gr. AgBr.
II. 0,2215 gr. lieferten ebenso 0,3105 gr. AgBr.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Br = 54,795%	59,86%	59,65%.

Das Umkrystallisiren wurde fortgesetzt und erhielt ich nach 15—17 maligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 223—224° C., welcher mit dem des Tribrompseudocumols fast übereinstimmt.

Aus dem allmähligen Steigen des Schmelzpunktes und des Bromgehaltes ist ersichtlich, dass zuerst ein Gemisch von Tibrompseudocumol und Bibromdurol vorlag, welches aber durch Umkrystallisiren nicht zu trennen ist.

Da ich aber, wie die Analysen und das Verhalten der Durolsulfonsauren Salze auf pag. 25 gezeigt haben, von reinen Substanzen ausgegangen bin, kann ich mir dieses Auftreten von Pseudocumol nur durch eine Zer-

setzung des durolsulfonsauren Natriums bei der Spaltung mit glühendem Wasserdampf bei 210° C. unter Mitwirkung der Schwefelsäure erklären.

Um nun die Verschiedenheit der Derivate des von mir dargestellten v-Durols von denen des a-Isodurols zu zeigen, sei mir gestattet, eine kurze Uebersicht über die Derivate des letzteren hier zu geben:

a-Isodurol.

Jannasch[1]) stellte das Isodurol aus Monobrommesitylen, Jodmethyl und Natrium dar.

Siedepunkt 192—194° C., der aber später von Bielefeldt zu 195—197° C. corrigirt wurde.

Jacobsen[2]) erhielt es aus Mesitylen, Chlormethyl, und Aluminiumchlorid.

Siedepunkt: 195° C.

E. Ador & A. Rilliet[3]) erhielten es bei der Einwirkung von Chlormethyl auf Toluol und Aluminiumchlorid und zwar aus der Fraktion von 185—204° C. Sie stellten daraus die sulfonsauren Natriumsalze dar und erhielten hieraus ein Isodurol, welches zwischen 170—195° C. überging. Daraus machten sie 3 Fraktionen und betrachteten die grösste als reines Isodurol vom Siedepunkt 185—190° C.

Benachbartes Durol.

siedet zwischen 170—190° C.

Isodurolsulfonsaures Natrium:

Nach Jannasch glänzende rhombische Tafeln mit ½ Mol. Krystallwasser.

---

[1]) Berl .Ber. 8. p. 355. Ann. 198. p. 380.

[2]) Berl. Ber. 14. p. 2629. Berl .Ber. 15. p. 1853.

[3]) Berl. Ber. 12. p. 331.

Nach Jacobsen scheidet es sich aus seiner erkaltenden Lösung in weichen, aus sehr kleinen, flachen Prismen bestehenden Krusten ab und ist wasserfrei.

Benachbartes durolsulfonsaures Natrium:

büschelförmige, haarfeine Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser.

Isodurolsulfamid.

Jannasch stellte das Sulfamid nicht dar, hatte aber die Güte, mir einige seiner Präparate zur Vergleichung zu überlassen, aus denen ich dann dasselbe darstellte. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser, woraus es beim Erkalten in langen feinen Nadeln auskrystallisirt. Schmelzpunkt: 142—143° C.

Nach Jacobsen zeigt dasselbe in den Löslichkeitsverhältnissen dasselbe Verhalten wie das von mir aus den Jannasch'schen Präparaten dargestellte Sulfamid, besitzt aber den Schmelzpunkt 118°C.

Benachbartes Durolsulfamid:

harte, dicke, büschelförmige Prismen vom Schmelzpunkt 177—178°C.

Bibromisodurol.

Nach Jannasch haarfeine, lange Nadeln, welche in kaltem Alkokol beinahe unlöslich, in heissem sehr schwer löslich sind. Dasselbe schmilzt, nachdem ich das mir von Jannasch gütigst überlassene Präparat noch einmal in Alkohol umkrystallisirt, dann sublimirt und darauf wieder aus einem Gemisch von Aether und Petroläther umkrystallisirt hatte, wie Jannasch selbst angiebt, bei 199°C.

Nach Jacobsen besitzt dasselbe die Eigenschaften des von Jannasch dargestellten, Schmelzpunkt 209°C.
Ador und Rilliet. Schmelzpunkt 199°C.

Aus dem vorstehenden kurzen Résumé ist ersichtlich, dass die Angaben über die Eigenschaften der Durolderivate noch weit auseinandergehen. Die Eigenschaften meines Durols lassen aber unschwer erkennen, dass dasselbe weder das feste noch das a-Isodurol, sondern das benachbarte Durol sein muss. Um diese Frage nun entgültig zu entscheiden, will Herr Prof. Claus die Untersuchungen über das Isodurol wieder aufnehmen, um dann die Derivate desselben direct mit den von mir dargestellten des benachbarten Durols zu vergleichen und so eine Lösung dieser wichtigen Frage herbeizuführen.

Die Sulfonirung des (5)Brompseudocumols.

Der in der Einleitung zum ersten Theile der vorliegenden Arbeit angedeutete Weg, aus Sulfonsäuren von bekannter Constitution Bromide von derselben Constitution und bromirte Sulfonsäuren und aus letzteren die isomeren Bromide zu erhalten, findet gleichsam seine Umkehrung, wenn ich von Bromiden von bekannter Constitution ausgehe, diese sulfonire, und darauf das Brom durch Natriumamalgam entferne. Ich werde auf diese Weise zu Sulfonsäuren gelangen, die ich ev. durch direktes Sulfoniren nicht erhalte und es steht mir wieder durch die Einwirkung von Brom auf diese Sulfonsäuren ein Weg offen, zu isomeren Bromiden zu gelangen. Auf diesen Principien beruhend, wurde nachfolgende Untersuchung angefangen.

I. 250 gr. (5)Brompseudocumol wurden mit 450 gr. rauchender (80°Bé) und 100 gr. concentrirter Schwefelsäure 2 Tage lang auf dem Wasserbade erwärmt. Da nach dieser Zeit die Entwickelung der schwefligen Säure sehr stark wurde, wurde der Versuch unterbrochen. Das Reaktionsprodukt wurde deshalb in Wasser gegossen und abgedampft, um das überschüssige (5)Brompseudocumol zu verjagen.

Durch Vorversuche wurde festgestellt, dass das Bariumsalz der entstandenen Sulfonsäure unlöslich ist, und dass die Ammonium-, Kalium- und Natriumsalze je nach der Temperatur und Concentration ihrer wässrigen Lösung verschiedene Krystallform besitzen.

Um nun die ev. entstandenen und nach unseren Erfahrungen möglichen 2 isomeren Sulfonsäuren zu trennen, wurde obige Lösung mit Aetzbaryt in der in der Wärme bis zur alkalischen Reaction versetzt und erkalten gelassen. Alsdann wurde zur Entfernung des überschüssigen Aetzbaryts Kohlensäure eingeleitet und darauf erwärmt, um das gelöste saure Bariumcarbonat zu zersetzen. Nach dem Erkalten wurde überschüssiges kohlensaures Ammonium zugesetzt, auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Lösung der sulfonsauren Ammoniumsalze und Zersetzung des überschüssigen kohlensauren Ammoniums erwärmt und filtrirt. Aus der concentrirten Lösung der sulfonsauren Ammoniumsalze wurden die Bariumsalze wieder durch Chlorbarium ausgefällt. Letztere wurden kalt abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Filtrat keine Chlorreaction mehr zeigte.

Die auf diese Weise erhaltenen Bariumsalze enthielten nach 2stündigem Trocknen auf dem Wasserbade: 18,4% Ba.

Analyse: 0,6705 gr. Substanz lieferten nach dem Abglühen mit concentrirter Schwefelsäure 0,21 gr. $BaSO_4$ = 18,4% Ba.

Die Bariumsalze wurden darauf durch Kochen mit der berechneten Menge Kupfersulfat in die Kupfersalze verwandelt und es zeigte sich bei weiterer Untersuchung derselben, dass zumeist ein schwer lösliches Kupfersalz entstanden war.

II. Darauf wurden 100 gr. (5)Brompseudocumol mit 120 gr. rauchender (80°Bé) und 40 gr. concentrirter Schwefelsäure versetzt und umgeschüttelt. Das Gemisch erwärmte sich stark. Nach 24 Stunden wurde die Masse fest, verflüssigte sich aber nach 8 Tagen wieder, worauf das Schütteln fortgesetzt wurde. Nach ca. 8 Wochen wurde die Masse wieder fest, worauf ich annahm, dass

die Sulfonirung zum grössten Theil vor sich gegangen sei.

Es wurde nun auf dieselbe Weise, wie beim Versuche I angegeben, das Kupfersalz dargestellt und es zeigte sich, dass ebenfalls zum grössten Theile das schwer lösliche sulfonsaure Kupfersalz entstanden war.

In den letzten Mutterlaugen allerdings scheint noch ein zweites, leichter lösliches Kupfersalz enthalten zu sein, es entsteht aber in zu geringen Mengen, um es zu isoliren.

Nach unseren Erfahrungen liess sich voraussetzen, dass die in grösster Menge entstandene Sulfonsäure eine (5)Brompseudocumol(6)sulfonsäure ist, da das Bromatom die Sulfongruppe, wenn möglich, in die Parastellung, oder, wenn diese besetzt ist, in die Orthostellung orientirt.

(5)Brompseudocumol(6)sulfonsaures Kupfer:

$$[C_6H.(\overset{(1\,2\,4)}{CH_3})_3.\overset{(5)}{Br}.\overset{(6)}{SO_3}]_2Cu + 4H_2O.$$

Es bildet grosse, schwach blau gefärbte Blätter, die in Wasser schwer löslich sind.

1,047 gr. Substanz wurden mit Natriumcarbonat ausgefällt und lieferten: 0,120 gr. CuO.

1,2855 gr. verloren bei 120—130°C.: 0,131 gr. H_2O.

Das trockene Salz ist grünlich gefärbt.

Berechnet:	Gefunden:
Cu = 9,117%	9,139%
H_2O = 10,419%	10,194%.

(5)Brompseudocumol(6)sulfonsaures Kalium:

$$C_6H.\overset{(1\,2\,4)}{(CH_3)_3}.\overset{(5)}{Br}.\overset{(6)}{SO_3}K + H_2O.$$

Dieses Salz wurde aus dem Kupfersalz durch Kochen mit Kaliumcarbonat erhalten. Es stellt weisse, glän-

zende Blättchen dar, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind.

0,9745 gr. Substanz lieferten nach dem Abrauchen mit concentrirter Schwefelsäure 0,2455 gr. K_2SO_4.

2,448 gr. verloren bei 120—135°C.: 0,138 gr. H_2O.

1,298 gr. verbrauchten bei der Zersetzung mit Natriumamalgam und dem nachherigen Titriren nach der Volhard'schen Methode: 38,4 ccm $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung.

Berechnet:	Gefunden:
K=11,642%	11,293%
H_2O=5,373%	5,637%
Br=23,881%	23,668%.

(5)Brompseudocumol(6)sulfonsaures Natrium:

$$C_6H.\overset{(1\,2\,4)}{(CH_3)_3}.\overset{(5)}{Br}.\overset{(6)}{SO}\,Na + H_2O.$$

Es wurde wie das Kaliumsalz erhalten und krystallisirt in Flocken, welche unter dem Mikroskop als Täfelchen erscheinen.

I. 1,046 gr. Substanz lieferten nach dem Abrauchen mit concentrirter Schwefelsäure: 0,2295 gr. Na_2SO_4.

II. 0,8625 gr. lieferten ebenso 0,191 gr. Na_2SO_4.

1,824 gr. verloren bei 120—130°C.: 0,1085 gr. H_2O.

Berechnet:	Gefunden:	
	I	II
Na=7,210%	7,107%	7,174%
H_2O=5,642%	5,948%.	

(5)Brompseudocumol(6)sulfonsaures Barium:

$$[C_6H.\overset{1\,2\,4)}{(CH_3)_3}.\overset{(5)}{Br}.\overset{[6)}{SO_3}]_2Ba + \tfrac{1}{2}H_2O.$$

Dieses Salz wurde aus dem Kaliumsalz durch Aus-

fallen mit Chlorbarium gewonnen und stellt ein in Wasser unlösliches, weisses Pulver dar.

0,670 gr. Substanz lieferten nach dem Abrauchen mit concentrirter Schwefelsäure: 0,220 gr. $BaSO_4$.

1,5405 gr. verloren bei 120—135°C.: 0,022 gr. H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
Ba = 19,515%	19,306%
H_2O = 1,282%	1,428%.

(5)Brompseudocumol(6)sulfonsäure:

$$C_6H.\overset{(1\,2\,4)}{(CH_3)_3}.\overset{(5)}{Br}.\overset{(6)}{SO_3H} + 2H_2O,$$

wurde aus dem Bariumsalz durch Zersetzen mit Schwefelsäure dargestellt. Sie krystallisirt aus mässig concentrirter Salzsäure ($2HCl:1H_2O$) in harten Nadeln und ist sehr luftbeständig.

I. 1,9485 gr. Substanz verloren nach 6tägigem Trocknen bei Dampfbadtemperatur: 0,225 gr. H_2O.

I. 0,710 gr. lieferten nach Carius: 0,4265 gr. AgBr und 0,544 gr. $BaSO_4$.

II. 0,5965 gr. lieferten ebenso: 0,3575 gr. AgBr und 0,452 gr. $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:	
	I	II
H_2O = 11,428%	11,547%	—
S = 10,159%	10,521%	10,407%
Br = 25,397%	25,563%	25,504%.

Trotz mehrmaligem Umkrystallisiren hat die getrocknete Säure keinen constanten Schmelzpunkt; sie wird bei 105°C. weich und ist erst bei 121°C. vollständig geschmolzen.

(5)Brompseudocumol(6)sulfamid:

$$C_6H.\overset{(1\,2\,4)}{(CH_3)_3}.\overset{(5)}{Br}.\overset{(6)}{SO_2NH_2},$$

wurde nach der auf pag. 11 angegebenen Methode ge-

wonnen. Aus Alkohol umkrystallisirt, stellt es glänzende, lange und haarfeine, sich zu grossen Warzen vereinigende Nadeln dar. Schmelzpunkt 183 184°C (uncorr.)

0,340 gr. Substanz lieferten mit Natronkalk geglüht so viel Ammoniak, dass davon 12 ccm $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure neutralisirt wurden.

Berechnet:	Gefunden:
N = 5,036%	4,941%.

Darstellung der Pseudocumol(6)sulfonsäure.

150 gr. (5)brompseudocumol 6)sulfonsaures Natrium wurden in verdünnter alkoholischer Lösung nach und nach mit ca. 4 Kgr Natriumamalgam versetzt. Nach dem Aufhören der Wasserstoffentwickelung wurde die Lösung von dem Quecksilber getrennt und der Alkohol abdestillirt. Die wässrige Lösung wurde darauf mit Salzsäure neutralisirt, vollständig zur Trockne verdampft und mit Alkohol extrahirt. Nachdem der Alkohol abdestillirt, wurde das so erhaltene Natriumsalz, da es zur Reinigung zu leicht löslich ist, mit der berechneten Menge Chlorbarium in das Bariumsalz verwandelt, welches dann durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wurde. Es ist diese Umwandlung auch noch vortheilhaft, weil das Bariumsalz der bromirten Sulfonsäure in heissem Wasser nur spurenweise löslich, das Bariumsalz der Sulfonsäure jedoch verhältnissmässig leicht löslich ist.

Pseudocumol(6)sulfonsaures Barium:

$$[C_6H_2.(\overset{(1\,2\,4)}{CH_3)_3}.\overset{(6)}{SO_3}]_2Ba + H_2O,$$

bildet in Wasser schwer lösliche, weisse Blättchen.

I. 0,859 gr. Substanz lieferten nach dem Abrauchen mit concentrirter Schwefelsäure: 0,358 gr. $BaSO_4$.

II. 0,8205 gr. lieferten ebenso 0,350 gr. $BaSO_4$.

1,2675 gr. verloren bei 150—160°C.: 0,0425 gr. H_2O.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Ba = 24,774%	24,504%	25,081%
H_2O = 3,255%	3,353%.	

Pseudocumol(6)sulfonsaures Natrium:

$$C_6H_2.\overset{(1\,2\,4)}{(CH_3)_3}.\overset{(6)}{S_3}ONa + H_2O.$$

Dieses Salz wurde aus dem Bariumsalz durch Umsetzung mit Natriumcarbonat erhalten und stellt in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln dar, die sich zu Warzen vereinigen.

I. 0,970 gr. Substanz lieferten nach dem Abrauchen mit concentrirter Schwefelsäure: 0,2875 gr. Na_2SO_4.

II. 0,654 gr. lieferten ebenso 0,196 gr. Na_2SO_4.

0,8745 gr. verloren bei 140—150°C.: 0,0715 gr. H_2O.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Na = 9,583%	9,598%	9,708%
H_2O = 7,500%	8,176%.	

Pseudocumol(6)sulfonsaures Kalium:

$$C_6H_2.\overset{(1\,2\,4)}{(CH_3)_3}.\overset{(6)}{SO_3}K + H_2O.$$

Es wurde analog dem Natriumsalz gewonnen und besitzt demselben analoge Eigenschaften.

0,8075 gr. Substanz lieferten nach dem Abrauchen mit concentrirter Schwefelsäure: 0,271 gr. K_2SO_4.

0,7415 gr. verloren bei 140—150°C.: 0,0565 gr. H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
K = 15,235%	15,044%
H_2O = 7,031%	7,619%.

Pseudocumol(6)sulfonsaures Silber:

$$C_6H_2.(\overset{(1\,2\,4)}{CH_3})_3.\overset{(6)}{SO_3}Ag + H_2O.$$

Es wurde aus dem Bariumsalz durch Umsetzen mit Silbersulfat erhalten und bildet in Wasser ziemlich schwer lösliche, weisse, harte Blättchen.

0,5925 gr. Substanz lieferten beim Fällen mit Salzsäure: 0,266 gr. AgCl.

0,549 gr. verloren bei 130—140°C.: 0,029 gr. H_2O

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 33,231%	33,788%
H_2O = 5,538%	5,282%.

Pseudocumol(6)sulfamid:

$$C_6H_2.(\overset{(1\,2\,4)}{CH_3})_3.\overset{(6)}{SO_2}NH_2,$$

Wurde aus dem (5)Brompseudocumol(6)sulfamid durch Behandeln mit Natriumamalgam und aus pseudocumol(6)sulfonsaurem Natrium nach der auf pag. 11 angegebenen Methode erhalten. Es stellt in verdünntem Alkohol leicht lösliche Warzen, in Wasser schwer lösliche, büschelförmige Nadeln dar. Besonders schön krystallisirt es aus einem Gemisch von gleichen Theilen Benzol und Alkohol und zwar in dicken Prismen, die zu Warzen zusammentreten. Schmelzpunkt 178—179°C. (uncorr.).

I. 0,496 gr. Substanz ergaben mit Bleichromat und vorgelegter Kupferspirale im Kohlensäurestrome verbrannt: 32 ccm. Stickstoff bei 11°C. und 737 mm. Barometerdruck = 0,03693 gr. N.

II. 0,430 gr. ergaben ebenso 28,4 ccm. Stickstoff bei 14,5°C. und 738,2 mm. Barometerdruck = 0,03228 gr. N.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
N=7,035%	7,445%	7,507%.

Aus dieser Pseudocumol(6)sulfonsäure wird man durch die Einwirkung von Brom in wässriger Lösung das bisher noch unbekannte (6)Brompseudocumol erhalten, und sind diesbezügliche Arbeiten dem hiesigen Laboratorium vorbehalten.

Während des Druckes der vorliegenden Arbeit erschien eine Abhandlung von Jacobsen[1]), in der derselbe angiebt, das benachbarte Durol, oder wie er es nennt Prehnitol, durch Stehenlassen des symmetrischen Durols mit concentrirter Schwefelsäure erhalten zu haben. Seine Angaben stimmen nicht genau mit den von mir gemachten Beobachtungen überein, es ist aber schon aus den auf pag. 28 angegebenen 3 verschiedenen über dasselbe Isodurol gemachten Angaben ersichtlich, dass die Durolfrage überhaupt noch einer endgültigen Lösung bedarf.

Ebenso stellte Jacobsen aus der (5) Brompseudocumol(6)sulfonsäure die Pseudocumol(6)sulfonsäure und aus dieser das entsprechende Pseudocumenol dar und identificirte dasselbe mit dem von Edler[2]) auf anderem Wege erhaltenen Pseudocumenol. Es wird hierdurch also meine aus Analogieen geschlossene Vermuthung, dass das Bromatom die Sulfongruppe in die Orthostellung orientiren würde, bestätigt.

---

[1]) Berl. Ber. 19. p. 1213.

[2]) Berl. Ber. 18. p. 630.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. W. Kelbe in Karlsruhe im chemischen Laboratorium des grossh. Polytechnikums unter Leitung des Herrn Hofrathes und Prof. Dr. K. Birnhausen angefangen und im hiesigen Universitätslaboratorium fortgesetzt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, den vorbenannten Herren, ferner meinen hochverehrten Lehrern den Herren: Prof. Dr. Ad. Claus und Prof. Dr. C. Willgerodt für die mir im Verlaufe dieser Arbeit ertheilten Rathschläge, sowie für das mir während meiner Studienzeit so vielfach bewiesene Wohlwollen meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Freiburg im Mai 1886.

Der Verfasser.